



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 63307857 A

(43) Date of publication of application: 15.12.1988

(51) Int. Cl. C07D207/22

A01N 43/78, A01N 43/86, C07D211/84, C07D233/44, C07D233/52,
 C07D233/88, C07D239/20, C07D263/28, C07D263/48, C07D265/06,
 C07D265/08, C07D283/02

(21) Application number: 62142150

(22) Date of filing: 09.06.1987

(71) Applicant: NIPPON TOKUSHU NOYAKU
SEIZO KK

(72) Inventor: SHIOKAWA KOZO
 TSUBOI SHINICHI
 SASAKI AKITAKA
 MORIIE KOICHI
 HATTORI YUMI
 SHIBUYA KATSUHIKO

(54) CYANOALKYL-HETEROCYCLIC COMPOUND
AND INSECTICIDE

(57) Abstract:

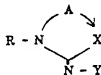
NEW MATERIAL: The compound of formula I [R is cyanoalkyl; A is bivalent group of (substituted) 2W4C saturated or unsaturated hydrocarbon; the bond between A and B is univalent, bivalent, etc.; X is NH, N, O, S, CH, etc.; Y is cyano, nitro, etc.).

EXAMPLE: 3-(2-Cyanoethyl)-2-cyanoiminotetrahydro-1,3-thiazine.

USE: An insecticide free from phytotoxicity to cultured plants and applicable against harmful insects (e.g. azuki bean weevil, grain weevil, gypsy moth or green rice leafhopper).

PREPARATION: The compound of formula I can be produced by reacting a compound of formula II with a compound of formula R-Hal (Hal is halogen).

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio



⑯ 公開特許公報(A)

昭63-307857

① Int. Cl.⁺

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)12月15日

C 07 D 207/22

7242-4C

A 01 N 43/78

F-7215-4H

43/86

1 0 2

7215-4H

C 07 D 211/84

6761-4C ※審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

② 発明の名称 シアノアルキル-ヘテロ環式化合物及び殺虫剤

③ 特 願 昭62-142150

③ 出 願 昭62(1987)6月9日

⑤ 発 明 者 塩 川 悠 三 神奈川県川崎市多摩区宿河原210-6
 ⑤ 発 明 者 坪 井 真 一 東京都日野市平山3-26-1
 ⑤ 発 明 者 佐々木 昭 幸 東京都日野市東平山1-7-3
 ⑤ 発 明 者 盛 家 晃 一 東京都台東区上野5-7-11
 ⑤ 発 明 者 服 部 ゆ ゐ 東京都八王子市小比企野598
 ⑤ 発 明 者 浅 谷 克 彦 東京都八王子市並木町39-15
 ⑥ 出 願 人 日本特殊農薬製造株式 東京都中央区日本橋本町2丁目7番1号
 会社

⑦ 代 理 人 弁 瑞 士 川 原 田 一 徳
 最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 シアノアルキル-ヘテロ環式化合物及び殺虫剤

2. 特許請求の範囲

(1) 式:



式中、Rはシアノアルキル基を示し、

Aは、任意に置換されていてもよい炭素数2〜3の飽和炭化水素鎖の2個の基、若しくは、任意に置換されていてもよい炭素数2〜3の不飽和炭化水素鎖の2個又は3個の基を示し、

AとXとの結合手「→」は、1個又は2個を示し、

XはNH、N、O、S、CH又はCH₂を示し、そして

Yはシアノ基又はエトロ基を示す、

ここで、XがNHを示すとき、Aは任意に置換さ

れていてもよい炭素数2〜3の不飽和炭化水素鎖の2個の基を示し、又

XがNを示すとき、Aは任意に置換されていてもよい炭素数2〜3の不飽和炭化水素鎖の3個の基を示し、且つAとXとの結合手「→」は2個を示す、

で置換されるシアノアルキル-ヘテロ環式化合物、

(2) Rが炭素数1〜3のアルキル基を有するシアノアルキル基を示し、Aがアルキル置換されていてもよい炭素数2〜3の飽和炭化水素鎖の2個の基、若しくは、アルキル置換されていてもよい炭素数2〜3の不飽和炭化水素鎖の2個又は3個の基を示し、

AとXとの結合手「→」が1個又は2個を示し、XがNH、N、O、S、CH又はCH₂を示し、そしてYがシアノ又はエトロ基を示し、ここでXがNHを示すとき、Aがアルキル置換されていてもよい炭素数2〜3の不飽和炭化水素鎖の2個の基を示し、又

XがNを示すとき、Aがアルキル置換されてい

てもよい炭素数2〜3の不飽和炭化水素鎖の3個の基を示す特許請求の範囲第(1)項記載の化合物。

(3) Rが炭素数1〜3のアルキルを有するシアノアルキルを示し、Aがメチル置換されていてもよい炭素数2〜3の不飽和炭化水素鎖の2個の基、若しくはメチル置換されていてもよい炭素数2〜3の不飽和炭化水素鎖の1個又は3個の基を示し、

AとXとの結合手「→」が1個又は2個を示し、XがNH、N、O、S、CH又はCH₂を示し、そしてYがシアノ又はニトロを示し、ここでXがNHを示すとき、Aがメチル置換されていてもよい炭素数2〜3の不飽和炭化水素鎖の2個の基を示し、又

XがNを示すとき、Aがメチル置換されていてもよい炭素数2〜3の不飽和炭化水素鎖の3個の基を示す特許請求の範囲第(1)項記載の化合物。

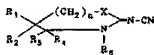
(4) 式：



2. 発明の詳細な説明

本発明は、シアノアルキル-ヘテロ環式化合物、その製法及びその殺虫剤としての利用に関する。

本願出願日前公知の特開昭63-91064号公報には、下記一般式で表わされる化合物が記載されており、該化合物が、殺菌性、抗糖尿病性、ビール醸造性および利尿性の活性物質製造における中間物質として有用である旨、記載されている。



(式中、基R₁およびR₂は水素原子または/ないし4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状の低級アルキル基、.....、

R₃およびR₄は水素原子、/ないし4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状の低級アルキル基、.....、

R₅は、水素原子、/ないし4個の炭素原子を有する直鎖状または分枝鎖状低級アルキル基、2ない

式中、Rはシアノアルキル基を示し、

Aは、任意に置換されていてもよい炭素数2〜3の不飽和炭化水素鎖の2個の基、若しくは、任意に置換されていてもよい炭素数2〜3の不飽和炭化水素鎖の1個又は3個の基を示し、

AとXとの結合手「→」は、1個又は2個を示し、

XはNH、N、O、S、CH又はCH₂を示し、そして

Yはシアノ基又はニトロ基を示す、

ここで、XがNHを示すとき、Aは任意に置換されていてもよい炭素数2〜3の不飽和炭化水素鎖の2個の基を示し、又

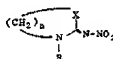
XがNを示すとき、Aは任意に置換されていてもよい炭素数2〜3の不飽和炭化水素鎖の3個の基を示し、且つAとXとの結合手「→」は2個を示す、

で表わされるシアノアルキル-ヘテロ環式化合物を有効成分として含有する殺虫剤。

し3個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基、ハロゲン原子、/または2個の炭素原子を有する低級アルキルまたはアルコキシ基によつて任意にモノ-またはジ-置換されたフェニル基、ハロゲン原子によつて任意にモノ置換されたベンジルまたはフェニル基を表わす.....、

Xは酸素またはイオウ原子またはその置換原子が/ないし4個の炭素原子を有する、直鎖状または分枝鎖状の低級アルキル基またはベンジルまたは任意に置換されるイミノ基であり、かつaは0または1に等しい)

同じく、英商特許出願公告第2057794-A号には、下記式で表わされる化合物が殺虫活性を有する旨、記載されている。



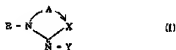
(式中、Xは、NH-、-N(アルキル)-、-S-又は-CH₂-、

Rは水素、アルキル又はアルキルカルボニルとして

nは2又は3を示し、Rが水素又はXが-NH-の場合、その互異性を有する)

この度、本発明者等は下記(1)のシアノアルキル-ヘテロ環式化合物を見出した。

式:



式中、Rはシアノアルキル基を表し、

Aは、任意に置換されていてもよい炭素数2〜3の飽和炭化水素類の2価の基、若しくは、任意に置換されていてもよい炭素数2〜3の不飽和炭化水素類の2価又は3価の基を示し、

AとXとの結合手「→」は、/ 価又は2価を示し、

XはNH、N、O、S、CH又はCH₂を示し、そして

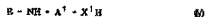
Yはシアノ基又はニトロ基を示す。

Helはハロゲン原子を示す、

で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする、前記式(1)のシアノアルキル-ヘテロ環式化合物の製造方法。

製造例: [式(1)中、Aが任意に置換されていてもよい炭素数2〜3の飽和炭化水素類の2価の基を示し、XがO又はSを示す場合、AをA'とし、XをX'とする]

式:



式中、B、A'及びX'は前記と同じ、で表わされる化合物と、

式:



式中、Yは前記と同じ、そして

Bはメチルサオ基又はアミノ基を示す、

で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする、

ここで、XがNHを示すとき、Aは任意に置換されていてもよい炭素数2〜3の不飽和炭化水素類の2価の基を示し、又

XがNを示すとき、Aは任意に置換されていてもよい炭素数2〜3の不飽和炭化水素類の3価の基を示し、且つAとXとの結合手「→」は2価を示す。

本発明式(1)の化合物は例えば下記の方法により合成できる。

製造例:

式



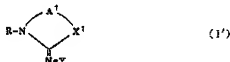
式中、A、X及びYは前記と同じ、で表わされる化合物と、

式



式中、Rは前記と同じ、そして

式



式中B、A'、X'およびYは前記と同じ、で表わされるシアノアルキル-ヘテロ環式化合物の製造方法。

本発明式(1)のシアノアルキル-ヘテロ環式化合物は、強力な殺虫作用を示す。

本発明によれば、式(1)のシアノアルキル-ヘテロ環式化合物は意外にも、驚くべきことには、例えば前掲の刊行物記載の化合物と比較し、実質的に極めて卓越した殺虫作用を現わす。

本発明式(1)の化合物に於いて、好ましくは、

Bは、炭素数1〜5のアルキルを有するシアノアルキルを示し、

Aはアルキル置換されていてもよい炭素数2〜3の飽和炭化水素類の2価の基、若しくは、アルキル置換されていてもよい炭素数2〜3の不飽和

炭化水素鎖の2個又は3個の面を示し、

AとXとの結合手「→」はノ個又は2個を示し、

XはNH、N、O、S、CH又はCH₂を示し、そして

Yはシアノ又はエトロを示し、ここでXがNHを示すとき、Aはアルキル置換されていてもよい炭素数2〜3の不飽和炭化水素鎖の2個の面を示し、又

XがNを示すとき、Aはアルキル置換されていてもよい炭素数2〜3の不飽和炭化水素鎖の3個の面を示す。

更には、式(I)に於いて、特に好ましくは、

Rは炭素数1〜3のアルキルを有するシアノアルキルを示し、

Aはメチル置換されていてもよい炭素数2〜3の飽和炭化水素鎖の2個の面、若しくはメチル置換されていてもよい炭素数2〜3の不飽和炭化水素鎖の2個又は3個の面を示し、

AとXとの結合手「→」はノ個又は2個を示し、

XはNH、N、O、S、CH又はCH₂を示し、そ

して

Yはシアノ又はエトロを示し、ここでXがNHを示すとき、Aはメチル置換されていてもよい炭素数2〜3の不飽和炭化水素鎖の2個の面を示し、又

XがNを示すとき、Aはメチル置換されていてもよい炭素数2〜3の不飽和炭化水素鎖の3個の面を示す。

そして本発明式(I)の化合物の具体例としては、特に下記に化合物を例示できる。

3-(2-シアノエチル)-2-シアノイミノテトラヒドロ-1,3-チアジン、

3-(2-シアノエチル)-2-シアノイミノチアゾリジン、

3-(2-シアノエチル)-2-エトロイミノテトラヒドロ-1,3-チアジン

3-(2-シアノエチル)-2-シアノイミノギヤソリジン、

3-(2-シアノエチル)-2-シアノイミノテトラヒドロ-1,3-オキサジン、

1-(2-シアノエチル)-2-エトロイミノ-1,2-ジヒドロピリジン、

1-(2-シアノエチル)-2-シアノイミノ-1,2-ジヒドロピリジン、

3-(2-シアノエチル)-2-シアノイミノチアゾリジン、

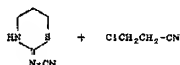
3-(3-シアノプロピル)-2-シアノイミノテトラヒドロ-1,3-チアジン、

1-(3-シアノプロピル)-2-エトロイミノピリジン、

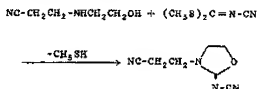
1-(3-シアノプロピル)-2-エトロイミノ-1,2-ジヒドロピリジン。

製法a)に於いて、原料として、例えば、2-シアノイミノテトラヒドロ-1,3-チアジンと、3-クロロプロピオニトリルを用いると、下記の反応式で表わされる。

(以下余白)



製法b)に於いて、原料として例えば3-(2-ヒドロキシエチル)アミノプロピオニトリルと、ジメチルN-シアノジチオイミノカーボネートとを用いると、下記の反応式で表わされる。



上記製法a)に於いて、原料である式(II)の化合物は前記、A、X及びYの定義に基づいたものを表

味する。

式(II)に於いて、A、X及びYは好ましくは、前記の好ましい定義と同義を示す。

式(II)の化合物は、有機化学の分野ですべて文献公知のものであり、その具体例としては、

2-シアノイミノチトラヒドロ-1,3-チアジジン、

2-シアノイミノチトラヒドロ-1,3-オキサジジン、

2-ニトロイミノチトラヒドロ-1,3-チアジジン、

2-ニトロイミノチアゾリジン、

2-シアノイミノチアゾリジン、

2-シアノイミノピペリジン、

2-ニトロイミノピペリジン、

2-ニトロイミノピペリジン、

2-シアノアミノチアゾリジン、

2-ニトロアミノピペリジン

等を例示できる。

一)、72巻、1814~1815頁又は、J. Pharm. Sci. (ジャーナル オブ ファーマシーサイエンス)、57巻、1350~1352頁等に記載される公知化合物を包含する。

その具体例としては、例えば、

3-(2-メルカプトエチル)アミノプロピオニトリル、

3-(2-ヒドロキシエチル)アミノプロピオニトリル

等を例示できる。

製法b)に於いて、同様に原料である式的化合物は公知のものであり、その具体例としては、

ジメチルN-シアノイミノリチナカーボネート、

ニトログアエシン、

N-ニトロS-メチルイソチオウレア

を例示できる。

上記製法a)の実施に於いては、適当な希釈剤としてすべての不溶性な溶液を導くことができる。

かかる希釈剤の例としては、水；脂肪族、環脂肪族および芳香族炭化水素類（場合によっては塩

同様に、製法a)の原料である式的化合物は、前記R及びR¹の定義に當づいたものを意味する。

式(III)に於いて、Bは、好ましくは、前記の好ましい定義と同義を示し、R¹は好ましくは、クロール又はブロムを示す。

式(III)の化合物は、有機化学の分野でよく知られたものであり、その具体例としては、

2-クロロアセトニトリル、

3-クロロプロピオニトリル

等を例示できる。

上記製法b)に於いて、原料である式的化合物は、前記、B、A¹及びX¹の定義に當づいたものを意味する。

式(IV)に於いて、R、A¹及びX¹は好ましくはR¹については、前記の好ましい定義と同義を示し、A¹及びX¹については、夫々、前記A及びXの好ましい定義中のそれぞれに対応する定義と同義を示す。

式(IV)の化合物は、例えばJ. Am. Chem. Soc. (ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサエティ

集化されてもよい)例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、リタロイン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素、エチレンクロライドおよびトリクロロエチレン、クロロベンゼン；その他、エーテル類例えば、ジエチルエーテル、メチルエーテル、ジ-iso-プロピルエーテル、ジブチルエーテル、プロピレンオキサイド、ジオキサン、チトラヒドロフラン；エーテル類例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル；アルコール類例えば、メタノール、エタノール、iso-プロパノール、ブタノール、エチレングリコール；酸アミド類例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド；スルホン、スルホキシド類例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン；および塩基類例えば、ナトリウムヒドライド、カリウムヒドライド等の水素化合物、アルカリ金属の水素化合物、炭酸塩、及びトリメチルアミン等の三級アミンをあげることができる。

上記製法a)は、広い温度範囲内において実施す

ることができ、一般には、約0.5〜約1.0の、好ましくは約1.0〜約2.0の範囲で実施できる。

また、反応は常圧の下で行なうのが好ましいが、加圧または減圧の条件の下で行なうこともできる。

上記製法a)を実施するに当たっては、例えば、式④の化合物ノルルに対し、塩基として、ナトリウムヒドライドを、約1/10〜約1/2倍モル量、式⑤の化合物を等モル量〜約1.2倍モル量、好ましくは等モル量〜約1/10倍モル量、不活性溶媒、例えばジメチルホルムアミド中で反応させることにより、目的の化合物を得ることができる。

上記製法b)の実施に際しては、適当な希釈剤として、炭酸a)で例示したと同様のすべての不活性な溶媒を挙げることができる。

上記製法b)は、広い温度範囲内において実施することができる、元来は、約0.5〜約1.0の範囲好ましくは約0.5〜約2.0の範囲で実施できる。

また、反応は常圧の下で行なうのが好ましいが、加圧または減圧の条件の下で行なうこともできる。

アズナブラムシ (*Callosobruchus chinensis*)、コタゾウムシ (*Strophilus scamea*)、コクメストモドヤ (*Tribolium castaneum*)、オオムシユウヤボシテントウ (*Ephialtes vigintioctomaculata*)、トビイロムナボシゴメツキ (*Agriotes fuscicollis*)、ヒメコガネ (*Akoma rufocarpum*)、コラドボタトビートル (*Leptinotarsa decemlineata*)、ジブアロケイカ (*Diabrotica* spp.)、マツノマダラカミヤリ (*Menochamus alternatus*)、イネミズゾウムシ (*Elaeophorus oryzaephilus*)、ヒラキタイムシ (*Lytus brunneus*)；飼育目虫、例えば、

マイマイガ (*Lymantria dispar*)、ワメケムシ (*Malacosoma neustria*)、アオムシ (*Pieris rapae*)、ハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*)、ウトウ (*Memestra brassicae*)、コカメイナエ (*Chilo suppressalis*)、アノメイガ (*Pyrausta nubilalis*)、コナマダラメイガ (*Ephesia cautella*)、コカクモンハマヤ (*Adoxophyes orana*)、コドリガ (*Carpocapsa*

上記製法b)を実施するに当たっては、例えば式④の化合物ノルルに対し、式⑤の化合物を等モル量〜約1.2倍モル量、好ましくは等モル量〜約1/10倍モル量、不活性溶媒、例えばアルコール (例えば、メタノール、エタノール) 溶媒中で、メルカプタン及び/又はアミンモアの発生を止むまで、反応させることにより、目的の新規化合物を得ることができる。

本発明の式④化合物は、強力な殺虫作用を現わす。従つて、それらは、殺虫剤として、使用することができる。そして本発明の式④化合物は、栽培植物に対し、被害を与えることなく、有害昆虫に対し、的確な防除効果を実現する。また本発明化合物は広範な種類の害虫、有害な吸根昆虫、かむ昆虫およびその他の植物害虫、貯蔵害虫、衛生害虫等の防除のために使用でき、それらの駆除試験のために適用できる。

そのような害虫類の例としては、以下の如き害虫類を例示することができる。昆虫類として、特

目害虫、例えば、
pemonella)、カブラヤガ (*Agrotis lucosa*)、ハチミツガ (*Galleria mellonella*)、コナガ (*Plectelia maculipennis*)、ミカンハモグリガ (*Phyllocnistia citrella*)；半翅目虫、例えば、

ツマダコヨコバ (*Nephotettix cincticeps*)、トビイロウンカ (*Nilaparvata lugens*)、タウコナカイガラムシ (*Pseudococcus comstocki*)、ヤノネカイガラムシ (*Unaspis panamensis*)、ヒメアカアブラムシ (*Myzus persicae*)、リンゴアブラムシ (*Aphis pomi*)、ワダアブラムシ (*Aphis gossypii*)、ヒメダイコンアブラムシ (*Rhopalosiphum pseudobrassicae*)、ナンテンバ (*Stephanitis asiatica*)、アオカメムシ (*Nezara* spp.)、トコシラミ (*Cimex lectularius*)、オシロイソトシラミ (*Trialeurodes vaporariorum*)、キシラミ (*Psylla* spp.)；

直翅目虫、例えば

チヤバネゴヤブリ (*Bistella germanica*)、ワモンゴヤブリ (*Periplaneta americana*)、ケラ

(*Gryllotalpa africana*)、バグダ(*Locusta migratoria migratorioides*) ;

等翅目虫、例えば、

ヤマトシロアリ(*Leucotermes speratus*)、

イエシロアリ(*Coptotermes formosanus*) ;

双翅目虫、例えば、

イエバエ(*Musca domestica*)、ネグタイシムカ(*Aedes aegypti*)、ダニバエ(*Hyilemia pictura*)、アカイエカ(*Culex pipiens*)、シナハマダラカ(*Anopheles sinensis*)、コガタアカイエカ(*Culex tritaeniorhynchus*)、等を挙げることができる。

更に、獣医学の医薬分野においては、本発明の新規化合物を種々の有害な動物寄生虫(内部および外部寄生虫)、例えば、昆虫類およびぜん虫に対して使用して有効である。このような動物寄生虫の例としては、以下の如き害虫を例示することができる。

昆虫類としては例えば、

ワバエ(*Gastrophilus* spp.)、サンバエ

蚊、又は蛆虫、毒虫によつては界面活性剤、即ち、乳化剤及び／又は分散剤及び／又は溶液形成剤を用いて、混合することによつて行なうことができる。農剤として水を用いる場合には、例えば、有機溶液は、また補助溶媒として使用することができる。

液体希釈剤又は固体の例としては、たとえは、芳香族炭化水素類(例えば、カンレン、トルエン、アルキルナフタレン等)、クロル化芳香族又はクロル化脂肪族炭化水素類(例えば、クロロベンゼン類、塩化エチレン類、塩化メチレン等)、脂肪族炭化水素類(例えば、シクロヘキサン等、パラフィン類(例えば鉱油成分等))、アルコール類(例えば、エタノール、グリコール及びそれらのエーテル、エステル等)、ケトン類(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン又はシクロヘキサンオン等)、強塩性酸(例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等)そして水も挙げることができる。

液化ガス希釈剤又は固体は、常圧常圧でガスで

(*Stomoxys* spp.)、ヘレグミ(*Trichodesa* spp.)、ナシガメ(*Rhodnius* spp.)、イヌノミ(*Ctenocephalides canis*)等を挙げることができる。

本発明ではこれらすべてを包含する虫類に対する殺虫作用を有する物質として殺虫剤と呼ぶことがある。

本発明の式(1)活性化合物は通常の製剤形態にすることができる。そして斯る形態としては、液剤、エマルジョン、懸濁剤、粉剤、泡液剤、ペースト、粒剤、エアゾール、炭化化合物浸漬・炙熱及び混合物、マイクロカプセル、種子用被覆剤、燃焼装置を備えた製剤(例えば燃焼装置としては、くん筒及び燃焼カートリッジ、かん並びにコイル)、そしてULV[コールドミスト(cold mist)、ウォームミスト(warm mist)]を挙げることができる。

これらの製剤は公知の方法で製造することができる。斯る方法は、例えば、活性化合物を、蒸発剤、即ち、液体希釈剤；液化ガス希釈剤；固体希

あり、その例としては、例えばブタン、プロパン、窒素ガス、二酸化炭素、そしてハロゲン化炭化水素類のよりなエアゾール噴射剤を挙げることができる。

固体希釈剤としては、土壌天然鉱物(例えば、カオリン、クレイ、タルク、タローク、石英、アチバルグイド、モンモリリナイト、又は珪藻土等)、土壌合成鉱物(例えば、高分散性酸化、アルミナ、ケイ酸塩等)を挙げることができる。

殺剤のための固体担体としては、粉砕且つ分別された岩石(例えば、方解石、大理石、石灰石、燧石、白雲石等)、無機及び有機物骨の合成粒、そして細粒体又は有機物質(例えば、おがくず、コヤシの葉のから、とうもろこしの穂軸そしてタバコの茎等)を挙げることができる。

乳化剤及び／又は泡液剤としては、非イオン及び陰イオン乳化剤(例えば、ポリオキシエチレン脂肪族エステル、ポリオキシエチレン脂肪族アルコールエーテル(例えば、アルキルアリールポリグリコールエーテル、アルキルスルホン酸塩、ア

ルサル炭酸塩、アリアルスルホン酸塩等)3、アルブミン加水分解生成物を挙げることができる。

分散剤としては、例えばリグニンスルホナイト酸塩としてメタルセルロースを包含する。

固着剤も、製剤(粉剤、粒剤、乳剤)に使用することができ、斯る固着剤としては、カルボキシメタルセルロースとして天然及び合成ポリマー(例えば、アラビヤゴム、ポリビニルアルコールとしてポリビニルアセテート等)を挙げることができる。

着色剤を使用することもでき、斯る着色剤としては、無機顔料(例えば酸化鉄、酸化チタンとしてブリンアンブルー)、そしてアリザリン染料、アゾ染料又は金属フタロシアニン染料のような有機染料、そして更に、鉄、マンガ、銅、コバルト、モリブデン、亜鉛のそれらの塩のような微量要素を挙げることができる。

滅菌剤は、例えば、前記活性成分を0.1〜5重量部、好ましくは0.5〜4.0重量部含有することができる。

例えば0.0000001〜100重量部であつて、好ましくは0.0001〜1重量部である。

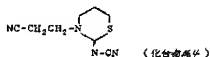
本発明式(1)化合物は、使用形態に適合した通常の使用方法で使用する事ができる。

衛生害虫、貯蔵物に対する害虫に使用される際には活性化合物は、石灰物質上のアルカリに對する良好な安定性はもちろんのこと、不材及び土壌における優れた残効性によつて、きわだたせられている。

次に実施例により本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれのみに限定されるべきものではない。

製造法例1:

実施例1



2-シアノ1,3,4-テトラヒドロ-1,3-チアジン(1.4g)、3-クロロプロピオニトリル(2.9

本発明の式(1)活性化合物は、それらの商業上、有用な製剤及び、それらの原料によつて調製された使用形態で、他の活性化合物、例えば、殺虫剤、殺菌剤、殺藻剤、殺アミチ、殺センチュウ剤、殺カビ剤、生長調整剤又は除草剤との混合剤として、利用することもできる。ここで、上記殺虫剤としては、例えば、有機リン剤、カーバメート剤、カーボキシレート系薬剤、タロル化炭化水素系薬剤、微生物より生産される殺虫性物質を挙げることができる。

更に、本発明の式(1)活性化合物は、共剤としての混合剤としても、利用することができ、斯る製剤及び、使用形態は、商業上有用なものを挙げることができる。該共剤は、それ自体、活性である必要はなく、活性化合物の作用を増強する化合物である。

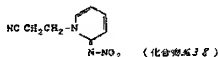
本発明の式(1)活性化合物の商業上有用な使用形態における含有量は、広い範囲内で、変えることができる。

本発明の式(1)活性化合物の使用上の濃度は、例

8)、脱炭カリウム(1.4g)、アセトニトリル(30g)の混合物を攪拌しながら、4時間攪拌する。反応後アセトニトリルを減圧で除去し、残渣にジクロロメタンを加え、水及び多量の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄する。ジクロロメタン層を乾燥後、濃縮すれば、目的物は結晶となり、沈殿するので、ろ過し、少量のニトリルで洗い乾燥し、目的の3-(2-シアノエチル)-2-シアノ1,3,4-テトラヒドロ-1,3-チアジン(1.2g)が得られる。

mp. 85~88℃

実施例2

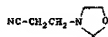


2-ニトロアミノピリジン(2.8g)、3-クロロプロピオニトリル(1.8g)、トリエチルアミン(2.2g)、ニトリル(50ml)の溶液を攪拌しながら、3時間攪拌させる。エタノールを

減圧で真空脱、減圧に水を加え、ジクロロメタンで抽出する。ジクロロメタン層を水及び多量の水で洗浄後、乾燥する。ジクロロメタンを換部後、減圧をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、目的のノ-(2-シアノエチル)-2-ニトロイミノ-1,2-ジヒドロピリジン(0.8g)が得られる。

mp. 136~140℃

実施例3



N-CN (化合物10)

3-(2-ヒドロキシエチル)アミノプロピオニトリル(1.1g)及びピメチルN-シアノジタオキシノカーボネート(1.5g)のエタノール(25ml)溶液を3日間還流する。混濁、エタノールを減圧で、約2/3濃縮し、放冷すると、目的物は結晶として、沈殿するので、ろ過し、少量のエタノールで洗い乾燥すると、目的の3-(2-

シアノエチル)-2-シアノイミノオキサゾリジン(0.7g)が得られる。

mp. 100~102℃

実施例1~3と同様の方法により製造される本発明式(1)の化合物を、実施例1~3の化合物とともに下記表に示す。

(以下余白)

化合物名	R	A	X	Y	mp. / 融点
1	NC-CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ -	S	-OH	mp. 145~148℃
2	NC-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ -	S	-CN	mp. 82~86℃
3	NC-(CH ₂) ₃ -	-CH ₂ CH ₂ -	S	-CN	mp. 62~68℃
4	NC-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-(CH ₂) ₃ -	S	-CN	mp. 82~88℃
5	NC-CH ₂ -	-(CH ₂) ₃ -	S	-CN	mp. 140~145℃
6	NC-CH ₂ CH ₂ -	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{-CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{-} \end{array}$	S	-OH	
7	NC-(CH ₂) ₃ -	-(CH ₂) ₃ -	S	-OH	
8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NC-CH}_2\text{CH}_2\text{-} \end{array}$	-(CH ₂) ₃ -	S	-CN	
9	NC-CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ -	O	-CN	mp. 100~102℃
10	NC-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ -	O	-CN	
11	NC-(CH ₂) ₃ -	-CH ₂ CH ₂ -	O	-CN	
12	NC-CH ₂ -	-(CH ₂) ₃ -	O	-CN	
13	NC-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-(CH ₂) ₃ -	O	-CN	mp. 110~112℃
14	NC-(CH ₂) ₃ -	-(CH ₂) ₃ -	O	-CN	
15	NC-CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ -	CH ₃	-CN	

化合物名	R	-A-	X	Y	
16	HC-CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -CH ₂ -	CH ₃	-CN	
17	NC-(CH ₂) ₃ -	-CH ₂ -CH ₂ -	CH ₃	-CN	
18	NC-CH ₂ -CH ₂ -	-(CH ₂) ₄ -	CH ₃	-CN	mp./59~62.5°C
19	NC-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₄ -	CH ₃	-CN	
20	NC-CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -CH ₂ -	S	-NO ₂	mp./63~65°C
21	NC-CH ₂ -	-CH ₂ -CH ₂ -	S	-NO ₂	
22	NC-(CH ₂) ₃ -	-CH ₂ -CH ₂ -	S	-NO ₂	
23	NC-CH ₂ -CH ₂ -	-(CH ₂) ₄ -	S	-NO ₂	
24	CH ₃ NC-C-CH ₂ - CH ₃	-CH ₂ -CH ₂ -	S	-NO ₂	
25	NC-(CH ₂) ₃ -	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -(X基)	S	-NO ₂	
26	NC-CH ₂ -	-CH ₂ -CH ₂ -	O	-NO ₂	
27	NC-CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -CH ₂ -	O	-NO ₂	
28	NC-CH ₂ -CH ₂ -	-(CH ₂) ₄ -	O	-NO ₂	
29	NC-(CH ₂) ₃ -	-(CH ₂) ₄ -	O	-NO ₂	
30	NC-CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -CH ₂ -	CH ₃	-NO ₂	
31	NC-(CH ₂) ₃ -	-CH ₂ -CH ₂ -	CH ₃	-NO ₂	
32	NC-CH ₂ -CH ₂ -	-(CH ₂) ₄ -	CH ₃	-NO ₂	

化合物名	R	-A-	X	Y	
33	CH ₃ NC-CH-	-CH ₂ -CH ₂ -	S	-CN	
34	NC-CH ₂ -CH ₂ -	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -(X基)	S	-CN	
35	CH ₃ NC-CH-CH ₂ -	-CH ₂ -CH ₂ -	S	-CN	
36	NC-(CH ₂) ₃ -	-CH ₂ -CH ₂ -	S	-CN	
37	NC-CH ₂ -	-CH=CH-CH=	CH	-NO ₂	
38	NC-CH ₂ -CH ₂ -	-CH=CH-CH=	CH	-NO ₂	mp./36~40°C
39	NC-CH ₂ -CH ₂ -	-CH=CH-CH=	CH	-CN	
40	NC-CH ₂ -CH ₂ -	CH ₃ -CH ₂ -C-CH=	CH	NO ₂	
41	NC-CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -CH=	O	NO ₂	
42	NC-CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -CH=	S	NO ₂	mp./76~77.5°C
43	NC-CH ₂ -CH ₂ -	-CH ₂ -CH=	S	CN	
44	NC-(CH ₂) ₃ -	-CH ₂ -CH=	NE	NO ₂	
45	NC-CH ₂ -CH ₂ -	-CH=CH-CH=	N	CN	
46	NC-CH ₂ -CH ₂ -	-CH=CH-CH=	N	NO ₂	

生物試験例：

比較化合物

C-1：



(特開昭48-91064号記載)

C-2：



(同上)

C-3：



(同上)

C-4：



(英特出願公告第2055796号記載)

C-5：



(同上)

実施例4 (生物試験)

有機リン剤抵抗性ツマグロコバイに対する試験

供試薬液の調製

溶 剤：キシロール3重塩部

乳化剤：ポリオキシエチレンアルキルフェニル
エーテル / 重塩部

適量の活性化合物の調合物を作るために活性化合物 / 重塩部を前記量の乳化剤に含有する溶剤系に混合し、その混合物を水で所定濃度まで

希釈した。

試験方法：

直径12cmのポットに植えた草丈10cm位の羽衣、上記のように調製した活性化合物の所定濃度の水希釈液を1ポット当たり10ml散布した。散布濃度を乾燥法、直径7cm、高さ4cmの金網をかぶせ、その中に有機リン剤に抵抗性を示す系統のツマグロコバイの雄成虫を30頭放ち、恒溫箱に置き2日後に死虫数を調べ殺虫率を算出した。

代表例をもつてその結果を表2に示す。

表 2 試

化合物名	有効成分濃度 ppm	殺虫率 %
2	40	100
4	40	100
20	40	100
比 較		
C-1	200	55
C-2	200	90
C-3	200	65
C-4	200	40
C-5	200	50

実施例5

有機リン剤、及びカーバメート剤抵抗性セミアカアラムシに対する試験

試験方法：

直径5cmの農機鉢に植えた高さ約20cmナス苗(真黒長ナス)に飼育した有機リン剤、及びカーバメート剤抵抗性セミアカアラムシを1苗当たり約200頭調整播種し、播種1日後に、実施例4と同様に調製した活性化合物の所定濃度の水希釈液をスプレーガンを用いて、充分量散布した。散布後28日の経過に放置し、散布24時間後に成虫数を算出した。尚、試験は2回反復で行った。

その結果を表3に示す。

(以下空白)

第 3 表

化合物名	有効成分濃度 ppm	殺虫率 %
2	200	100
4	200	100
比較		
C-1	1000	18
C-2	1000	20
C-3	1000	16
C-4	1000	58
C-5	1000	54

出 願 人 日本特殊農薬製造株式会社

代 理 人 川 原 田 一 雄

第 1 頁の続き

④Int.Cl.

C 07 D 233/44
 233/52
 233/88
 239/20
 263/28
 263/48
 265/06
 265/08
 265/02

識別記号

庁内整理番号

7624-4C
 7624-4C
 7624-4C
 6529-4C
 7624-4C
 7624-4C
 7624-4C
 7624-4C
 7330-4C